UEBER

PHTALANIL UND PHTALANILSÄURE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I. B.

VON

AUGUST STOOD

AUS VOLMARSTEIN I. WESTF.

FREIBURG i. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1887.

Seiner lieben Mutter

in

Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0134

Einleitung!

Da man es heute wohl als bewiesen ansehen muss, dass dem sogenannten Phtalylchlorür nicht die symmetrische Formel:

$$C_6H_4 \cdot \begin{matrix} COCl, \\ COCl, \end{matrix}$$

sondern vielmehr die unsymmetrische Struktur:

$$C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CCl_2 \\ C \end{matrix} > \begin{matrix} \\ O \end{matrix}$$

zukommt; — dass also bei der Umsetzung des Phtalsäureanhydrid's mit Phosphorpentachlorid nicht das Anhydridsauerstoffatom, welches an beide oxydirte Kohlenstoffatome mit je einer Affinität gebunden ist, in Reaction tritt, sondern dass eines der an dasselbe Kohlenstoffatom zweifach gebundenen Sauerstoffatome gegen Chlor ausgewechselt wird, — muss die Frage, welches Sauerstoffatom des Phtalsäureanhydrid's bei der Umsetzung mit Ammoniak oder mit Derivaten desselben — wie Anilin, Phenylhydrazin etc. — als in Reaction tretend anzunehmen sei, a priori mindestens zweifelhaft erscheinen.

In der That gestatten die bisherigen einschlägigen Untersuchungen nicht, aus den, durch sie festgestellten, Thatsachen eine directe Beantwortung dieser Frage abzuleiten; und wenn kürzlich E. v. Meyer (Journ. pr. Chemie, N. F. 35, pag. 266) zur Stütze der symmetrischen Formeln für die Amidderivate der Phtalsäure —, die sich durch Eintreten des wirklichen Anhydridsauerstoffs in die Reaction aus dem Phtalsäureanhydrid ableiten, — die Entstehung von Anthrachinon bei der Wechselwirkung von Phtalsäureanhydrid, resp. Chlorid, und Benzol, resp. Phenol, geltend machen zu dürfen glaubte, so ist dem entgegenzuhalten, dass die Phaleïne, welche zunächst und in glatter Weise aus dem Phtalsäureanhydrid entstehen, nachgewiesener Massen unzweifelhaft unsymmetrischer Bauart und Derivate des Triphenylcarbinol's sind, und dass, wenn bei diesen Condensationen mit Phtalsäure Derivate des Anthracen's gebildet werden, dieses nur in untergeordneter Menge und wohl nur in Folge weitergehender, secundärer Reactionen erfolgt.

Demnach musste es von besonderem Interesse erscheinen, das Studium solcher Ammoniakderivate der Phtalsäure wiederaufzunehmen mit der speciellen Absicht, nach einer Reaction, welche zur Entscheidung der Frage nach der Structur dieser Verbindungen geeignet sein könnte, zu suchen: Und auf die gütige Veranlassung des Herrn Professor Claus habe ich mich dieser Aufgabe unterzogen und besonders die so leicht erhältlichen und schön krystallisirenden Anilinderivate der Phtalsäure zum Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen gewählt.

Das Phtalanil: $C_6H_4.C_2O_2.N.C_6H_5$, also entweder der Structur:

$$C_6H_4.\begin{matrix}CO\\ >N.C_6H_5\\ CO\end{matrix} \text{ oder}$$

$$C_6H_4.\begin{matrix}C=N.C_6H_5\\ >O\\ CO\end{matrix}$$

entsprechend, ist zuerst im Jahr 1847 von Laurent und Gerhardt dargestellt, und wird in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten durch Destillation einer Schmelze von gleichen Molekülen Phtalsäureanhydrid und Anilin.

Zur Reinigung wird das stets röthlich gefärbte Destillationsprodukt nach dem Erkalten zerrieben und mit wenig Alkohol ausgekocht, wodurch unverändertes Phtalsäureanhydrid und Anilin entfernt werden. Beim Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol erhält man das Präparat dann in schönen farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt constant 205° C. (uncorr.) ist.

Reductions-Versuche.

I. Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Phtalanil.

In einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler wurde Phtalanil mit Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gew. 1,9 unter Zusatz von rothem Phosphor gekocht.

Nach vierstündigem Kochen fand sich neben unverändertem Phtalanil jodwasserstoffsaures Anilin und Phtalsäure vor, ohne dass eine Reduction stattgefunden hätte. Es war also unter Wasseraufnahme eine einfache Spaltung eingetreten.

In der Vermuthung, dass die Jodwasserstoffsäure zu concentrirt gewesen sei, wiederholte ich den Versuch mit 10 %iger Jodwasserstoffsäure.

Das Resultat war nach mehrstündigem Kochen dasselbe: Es hatte wieder eine wenn auch geringere Spaltung stattgefunden, ohne dass Reduction eingetreten wäre.

Ich versuchte nun die Reduction mit concentrirterer Jodwasserstoffsäure in der Kälte: Nach vierwöchentlichem Stehen unter häufigem Umschütteln war jedoch weder Reduction noch Spaltung eingetreten.

Es ist also nach diesen Versuchen mit Jodwasserstoff eine einfache Reduction nicht zu erzielen.

II. Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phtalanil.

Bei Wasserbadtemperatur wirkt Phosphorsuperchlorid auch nach mehrtägigem Erhitzen nicht ein.

Beim Erhitzen auf 120° C. schmilzt die Masse zusammen und geht nach einiger Zeit in eine tiefblaue Flüssigkeit über, die nach und nach braun bis schwarz wird.

Aus der noch blauen Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten farblose Krystalle aus, die sich bei näherer Untersuchung als unverändertes Phtalanil erweisen.

Die blaue ölige Flüssigkeit wird schwarz, wenn man sie in Chloroform löst und mit Wasser ausschüttelt: Nach dem Abdunsten des Chloroforms bleibt eine dunkel gefärbte schmierige Masse zurück, aus der sich auf keine Weise Krystalle gewinnen lassen.

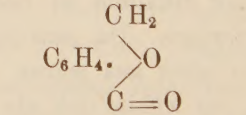
Also auch dieser Weg führte nicht zu dem gewünschten Resultat. Ich suchte daher nach einem Reductionsmittel, welches nicht in saurer Lösung zur Wirkung kommt, nicht zu stark alkalisch ist und auch keine zu hohe Temperatur erfordert. Da nun Ammoniak in der Siedehitze das Anilin nicht aus seinen Verbindungen zu verdrängen vermag, so wählte ich als Reductionsmittel Zink und Ammoniak unter Zusatz von etwas Eisenfeile, um die Reaction zu fördern.

III. Einwirkung von Zink und Ammoniak auf Phtalanil.

In einem grösseren Kolben mit eingeschliffenem Rückflusskühler erhitzte ich gekörntes Zink mit Ammoniak unter Zusatz von Eisen und trug sodann Phtalanil ein. Nach einiger Zeit ging das Phtalanil in Lösung und nach längerer Einwirkung des Reductionsmittels schied verdünnte Salzsäure aus der filtrirten Lösung perlmutterglänzende Blättchen in grosser Menge ab. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die so erhaltene Substanz löst sich in heissem Wasser ziemlich leicht auf, weniger in kaltem, und die Lösung reagirt neutral. Beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge gehen die Krystalle leicht in Lösung und werden durch Säurezusatz unverändert wieder abgeschieden. Sie sind stickstofffrei und zeigen den Schmelzpunkt 73° C. (uncorr.).

Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften weisen demnach auf Phtalid:



hin, und eine Verbrennung ergab in der That die Richtigkeit dieser Annahme.

Zur Analyse krystallisirte ich das Phtalid noch mehrmals aus heissem Wasser um und trocknete es sodann bei gelinder Wärme aus.

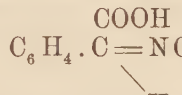
0,1553 gr. Substanz lieferten bei der Verbrennung, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrom 0,4077 gr. Kohlensäure entsprechend 0,11119 gr. oder 71,59% Kohlenstoff;

und 0,0647 gr. Wasser, entsprechend 0,007188 gr. oder 4,62% Wasserstoff.

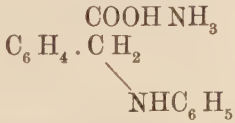
Berechnet:	Gefunden:
C = 71,64%	C = 71,59
H = 4,47%	H = 4,62.

Die Entstehung dieses Körpers ist wohl in der folgenden Weise richtig interpretirt:

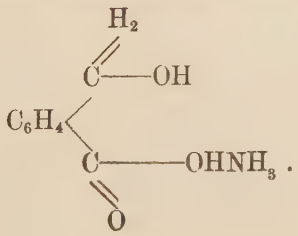
Durch die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs entsteht aus dem Phtalanil zunächst unter Addition von zwei Atomen Wasserstoff die Verbindung:



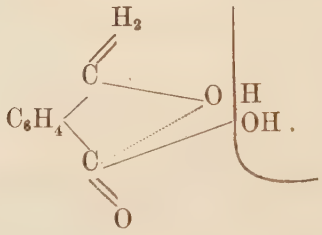
und das Phtalanil geht somit als Ammonsalz dieser Säure in Lösung. Zugleich erfolgt jedoch noch eine weitere Addition von zwei Wasserstoffatomen und der so entstandene Körper von der Formel:



scheint nicht existenzfähig zu sein und zerfällt mit Wasser in Anilin $C_6H_5NH_2$ und das Ammoniaksalz der dem Phtalid zu Grunde liegenden Oxymethyl-Benzoësäure:



Auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung dieses Salzes wird endlich Chlorammonium gebildet, und die Ortho-Oxymethylbenzoësäure geht unter esterartiger innerer Anhydridbildung in Phtalid über:

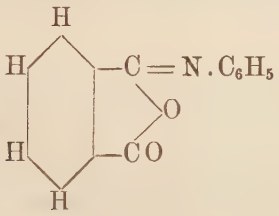


In dieser Reaction ist endlich ein Beweis für die Structur des Phtalanils gefunden, da die Reduction wohl nur dann einfach erklärlich ist, wenn man den unsymmetrischen Bau des Phtalanils annimmt, da ja Carboxylgruppen unter diesen Umständen nicht zu reduciren sind, wie nachstehender Versuch beweist.

Wenn auch vorauszusehen war, dass durch die Einwirkung von Zink und Ammoniak auf Phtalsäureanhydrid unter gleichen Umständen keine Reduction unter Phtalidbildung erfolgen würde, so habe ich doch, um sicher zu gehen, auch diesen Versuch genau unter den oben beschriebenen Umständen ausgeführt.

Nach mehrtägigem Kochen wurde durch Säurezusatz die Phtalsäure unverändert wieder abgeschieden, ohne dass Reduction eingetreten wäre.

Es dürfte also damit ein einwandfreier Beweis geliefert sein, dass das Phtalanil unsymmetrisch construirt und als das esterartige innere Anhydrid der Phenylimidooxymethyl-Benzoësäure zu betrachten ist:



Einwirkung von Brom auf Phtalanil.

Von gebromten Derivaten des Phtalanil's ist nur ein Monobromprodukt bekannt, das p-Bromphtalanil.

Dasselbe ist nach Gabriel[1]) eine in flachen Nadeln oder Schüppchen krystallisirende Substanz, die bei 203 bis 204° C. schmilzt, also auffälliger Weise denselben Schmelzpunkt zeigt, wie das Phtalanil selbst. Sie wurde dargestellt durch Schmelzen von Phtalsäureanhydrid mit p-Bromanilin.

Ich versuchte nun Phtalanil selbst zu bromiren, konnte aber auf keine Weise eine Bromirung des Körpers erzielen.

Ich erklärte mir diesen Umstand dadurch, dass die Einführung von Säureresten die Bromirung des Anilins erschwert oder unmöglich macht: Denn beim Bromiren von Anilin entsteht sofort Diorthopara-Tribromanilin; führt man jedoch eine Acetylgruppe in das Anilin ein, so lässt sich die Bromirung mässigen, insofern je nach der Menge des einwirkenden Brom's nur ein einfach bromirtes Product und zwar das p-Bromacetanilid, oder bei Anwendung von mehr Brom ein zweifach bromirtes Produkt, das O-P-Bibromaceta-nilid entsteht.

Im Phtalanil sind nun beide Wasserstoffatome der Amidogruppe durch die Bindung mit dem Säurereste ersetzt, und somit ist es verständlich, dass dieser Umstand die Bromirung unmöglich machen kann, wenn diese Betrachtung richtig ist.

---

[1]) Berl. Ber. B. 11, S. 2260.

Ich führte daher wieder ein Wasserstoffatom in den Anilinrest ein, indem ich auf ein Molekül Phtalanil ein Molekül Natronhydrat,in verdünntem Alkohol gelöst, einwirken liess. Nach kurzem Kochen entstand völlige Lösung unter Bildung von phtalanilsaurem Natron nach der Gleichung:

$$C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \\ \diagdown O \\ C = N \cdot C_6H_5 \end{matrix} + NaOH = C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \cdot ONa \\ CO \cdot N \cdot H \cdot C_6H_5 \end{matrix} .$$

Dieses Salz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und wird durch Zusatz von verdünnter Salzsäure in Chlornatrium und Phtalanilsäure:

$$C_6H_4 \cdot \begin{matrix} COOH \\ CONHC_6H_5 \end{matrix}$$

zerlegt.

Wenn man auf diese Phtalanilsäure nun Brom einwirken lässt, so wird durch die entstehende Bromwasserstoffsäure ein Theil der gebromten Säure in Bromanilin und Phtalsäure gespalten.

Um diese Spaltung zu vermeiden, ging ich daher vom Natronsalz aus und goss unter fortwährendem Umrühren 16,0 gr. Brom in eine Lösung von 26,3 gr. phtalanilsaurem Natron in Wasser. Es ist nöthig, dass man das Brom vorher durch Anschütteln mit Wasser in Lösung bringt, weil man sonst keine gleichmässige Bromirung erzielt.

Sofort nach dem Zusatz des Bromwassers tritt unter Entfärbung eine weisse Fällung von gebromter Phtalanilsäure ein nach der Umsetzungsgleichung:

$$C_6H_4 \cdot \begin{matrix} COONa \\ CONHC_6H_5 \end{matrix} + 2\,Br^- =$$

$$NaBr + C_6H_4 \cdot \begin{matrix} COOH \\ CONHC_6H_4\,Br. \end{matrix}$$

Die Säure wurde abfiltrirt, ausgewaschen und auf Trockenteller gestrichen. Durch Binden an Alkali, Filtriren der Lösung und Wiederabscheiden mit verdünnter Säure ist dieselbe leicht rein zu erhalten.

Die endlich aus Alkohol umkrystallisirte Säure, die den Smp. 198° C. (uncorr.) zeigt, wurde zur Verbrennung verwendet.

1) Brombestimmung.

0,1734 gr. Substanz im zugeschmolzenem Rohre mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 drei Stunden auf 250° C. erhitzt, lieferten 0,1016 gr. Bromsilber, entsprechend 0,04323 gr. Brom = 24,92% Brom.

Die berechnete Brommenge beträgt 25%.

2) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2416 gr. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,4633 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,1264 gr. oder 52,32% Kohlenstoff (ber. 52,5%),

und 0,0685 Wasser, entsprechend 0,0076 gr. Wasserstoff = 3,15% Wasserstoff (ber. 3,12%).

3) Stickstoffbestimmung.

0,315 gr. Substanz lieferten bei 740 mm. Barometerstand und 5° C. 12 ccm. Stickstoffgas, entsprechend 0,01416 gr. Stickstoff oder 4,49% Stickstoff (ber. 4,37%).

Die Analysen zeigen also an, dass eine einfach bromirte Säure vorliegt. Es blieb nun noch übrig festzustellen, ob das Brom in die Phenylgruppe des Anilinrestes oder in die Phtalsäure eingetreten ist.

Ich behandelte daher, um diese Frage zu entscheiden, die Säure mit einem Ueberschuss verdünnter Kalilauge bei 60° C., und schüttelte die trüb gewordene Lösung mit Aether aus. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb ein weisser Rückstand, der nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 63° C. zeigte und also p-Bromanilin ist; ein Beweis, dass die Bromirung im Anilinrest und zwar in der Parastellung erfolgt ist.

Die Säure krystallisirt aus Alkohol in weissen Würfeln und hat den Schmelzpunkt 198° C. (uncorr.).

In heissem Alkohol ist sie leicht löslich, wenig in kaltem. Durch ganz verdünnte Säuren wird sie in der Kälte nicht zersetzt, während in der Wärme Spaltung in p-Bromanilin und Phtalsäure erfolgt. Durch Kali- und Natronlauge, sowie durch Ammoniak tritt dieselbe Spaltung sehr leicht ein, ebenso beim Kochen der alkoholischen Lösung oder beim Erhitzen der Substanz über 60° C.

Salze der Phtal-p-bromanilsäure.

Das phtalbromanilsaure Kali krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln.

Ich stellte das Salz dar, indem ich zwei Mol. Bromphtalanilsäure mit einem Mol. kohlensaurem Kali in Wasser sättigte und die filtrirte Lösung nach Zusatz von Alkohol abdunsten liess. Das Salz ist so leicht löslich, dass erst die ganz concentrirte Lösung zu einem Brei von nadelförmigen Krystallen erstarrt. Die in dünner Schicht auf einem Thonteller abgetrocketen Krystalle wurden nach nochmaligem Umkrystallisiren aus verdünn-

tem Alkohol in weissen seidenglänzenden Nadeln völlig rein erhalten.

Ein Versuch den Krystallwassergehalt dieses Salzes zu bestimmen misslang, weil schon beim Erhitzen auf 50° C. eine Abspaltung von Bromanilin stattfindet.

Das **Silbersalz** erhält man durch Versetzen der Lösung von phtal-p-bromanilsaurem Kali mit salpetersaurem Silber. Es entsteht zuerst ein aufgequollener Niederschlag, der bei längerem Stehen krystallinisch wird und weisse Nadeln bildet, welche, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, violetten Schimmer annehmen, aber verhältnissmässig lichtbeständig sind. Das Salz ist in Wasser sehr schwer löslich.

Das **Calciumsalz** erhält man durch Vermischen der Lösungen von Chlorcalcium mit phtal-p-bromanilsaurem Kali in nicht zu sehr verdünnten Lösungen. Beim Stehen scheiden sich zarte weisse Nädelchen von phtal-p-bromanilsaurem Calcium ab, die auf Zusatz von mehr Wasser wieder in Lösung gehen.

Das auf dieselbe Weise dargestellte **Baryumsalz** ist ebenfalls in Wasser ziemlich löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in weissen filzig zusammengelegten Kryställchen.

So gut wie unlöslich in Wasser ist das **Kupfersalz**. Man erhält dasselbe als grünlich blauen Niederschlag beim Mischen von Kupfersalzlösungen mit einer Lösung von phtal-p-bromanilsaurem Kali.

Phtaldibromanilsäuren.

Durch Eintragen von Phtal-p-bromanilsäure in Wasser, welches die berechnete Menge primäres kohlensaures Natron enthielt, stellte ich eine neutrale Lösung von bromphtalanilsaurem Natron dar.

Ein Ueberschuss von doppelkohlensaurem Natron ist zu vermeiden, da sich sonst unterbromigsaures Natron und Bromnatrium beim Eintragen vom Brom in die Lösung bildet.

Wenn nun auch durch Säurezusatz das Brom quantitativ wieder abgeschieden wird, so wirkt dasselbe doch nicht bromirend auf die in Wasser suspendirte freie Bromphtalanilsäure. Ausserdem noch wird das unterbromigsaure Natron verschmierend, resp. durch Oxydation Farbstoff bildend, auf die Phtalanilsäure einwirken.

Hat man daher doppelkohlensaures Natron im Ueberschuss, so ist es vortheilhaft, vor dem Brom Zusatz mit verdünnter Salzsäure zu neutralisiren.

In die so hergestellte neutrale Salzlösung trug ich die berechnete, mit Wasser angeschüttelte Brommenge ein und erhielt so, während das Brom leicht verschwand, einen Niederschlag von offenbar weiter gebromten Produkten.

Da das Produkt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol keinen constanten Schmelzpunkt zeigte, so vermuthete ich, dass ein Gemisch mehrerer isomerer Säuren entstanden sei, und behandelte daher mit verschiedenen Lösungsmitteln, um die Säuren zu trennen. Es zeigte sich

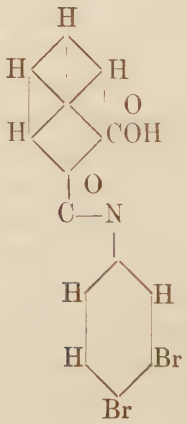
nun in der That, dass durch kalten Alkohol ein Theil in Lösung gebracht wird, während der andere Theil sich als sehr schwer in demselben löslich erwies.

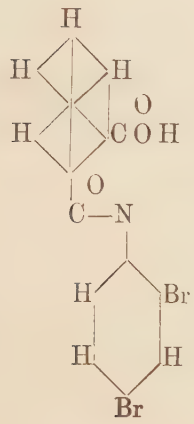
Der leicht lösliche Theil schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bei 192° C. (uncorr.) und liefert beim Spalten mit verdünnter Kalilauge ein Dibromanilin vom Schmelzpunkte 80,4 also 1.3.4.

Der schwer lösliche Theil dagegen schmilzt bei 175° C. (uncorr.) und führt zu einem Dibromanilin vom Schmelzpunkt 79,5 also 1.2.4.

Es ist daher durch die Einführung des sauren Phtalsäurerestes in das Anilin die Orientirung der Amidogruppe so weit abgeschwächt, dass zwar das erste Bromatom noch in die p-Stellung geht, wogegen das zweite Brom theils in ortho-Stellung theils in meta-Stellung zur Amidogruppe tritt.

Die beiden Säuren haben daher die folgenden Structuren:





Analysen!

1) Phtal-m.p-dibromanilsäure 1. 3. 4.

a) Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehalt.

0,1875 gr. der krystallisirten Säure lieferten bei der Verbrennung 0,2852 Kohlensäure, entsprechend 0,0778 gr. oder 41,49% Kohlenstoff;

und 0,0423 gr. Wasser entsprechend 0,0047 oder 2,50% Wasserstoff.

b) Brombestimmung.

0,1435 gr. Substanz im zugeschmolzenen Rohre mit salpetersaurem Silber und Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 längere Zeit auf 250° C. erhitzt, lieferten 0,1335 gr. Bromsilber entsprechend 0,0568 gr. oder 39,58% Brom.

c) Stickstoffbestimmung.

0,3534 gr. Säure lieferte bei 11° C. und 738 B. 11,2c ccm. N-Gas, entsprechend 0,013093 oder 3,70% Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 42,10%	C = 41,49%
H = 2,26%	H = 2,50%
Br= 40,10%	Br= 39,57%
N = 3,50%	N = 3,71%

---

2) Phtal-o.p-dibromanilsäure.

a) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

0,2164 gr. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,3329 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,0908 gr. oder 41,96% Kohlenstoff;

und 0,0522 gr. Wasser, entsprechend 0,0058 gr. oder 2,68% Wasserstoff.

b) Brombestimmung.

0,1765 gr. Säure lieferten beim Erhitzen mit Salpetersäure und salpeterem Silber im zugeschmolzenen Rohre 0,1656 Bromsilber, entsprechend 0,07046 gr. oder 39,92% Brom.

c) Stickstoffbestimmung.

0,2955 gr. Substanz lieferten bei 13° C. und 740 mm. B., 9,6 ccm. Stickstoffgas, entsprechend 0,01115 gr. oder 3,77% Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 42,10%	C = 41,96%
H = 2,26%	H = 2,68%
Br = 40,10%	Br = 39,94%
N = 3,50%	N = 3,77%

Beide Dibromphtalanilsäuren sind in warmem Alkohol leicht löslich und werden auf Zusatz von Wasser aus dieser Lösung gefällt. In reinem Zustande sind sie weiss, nehmen indess gern eine gelbliche Färbung an. Sie sind wenig beständig: Schon beim Kochen der Lösung in verdünntem Alkohol tritt Abspaltung von Dibromanilin ein.

Auch die Salze beider Säuren sind sehr unbeständig und nicht analysenrein darzustellen, da beim Umkrystallisiren und fast bei jeder anderen Operation mehr oder weniger Zersetzung stattfindet.

Dieser Umstand ist leicht erklärlich, da ja das Anilin durch die Einführung der Bromatome seine basischen Eigenschaften fast ganz verloren hat und somit nur sehr unbeständige Verbindungen mit Säuren eingeht.

Phtalnitranil und Phtalnitranilsäuren.

Um eine nitrirte Phtalanilsäure darzustellen, trug ich phtalanilsaures Natron in kalte Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. ein.

Auch bei sehr starker Abkühlung fand theilweise Verschmierung statt.

Um von dieser Schmiere zu trennen, habe ich die Säure in der Kälte an Kali gebunden, ohne dadurch die Verunreinigungen abscheiden zu können.

Beim Kochen der Lösung des Kalisalzes in verdünntem Alkohol mit Kohle trat zwar Entfärbung aber auch Spaltung in Phtalsäure und Nitroanilin ein.

Ich konnte daher auf diese Weise nicht zu einem reinen Produkte gelangen.

Den Grund, wesshalb die Säure so leicht verschmiert, suchte ich darin, dass ein Wasserstoffatom der Amidogruppe unersetzt ist, und daher versuchte ich das Phtalanil selbst zu nitriren, um dann aus dem nitrirten Phtalanil die entsprechende Phtalanilsäure darzustellen.

Beim Eintragen von Phtalanil in Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. tritt unter geringer Erwärmung Lösung ein ohne jede Verschmierung. Ich goss diese Lösung in viel Wasser, filtrirte das ausgeschiedene Nitroprodukt ab und trocknete es auf einem Thonteller.

Um mich zu überzeugen, ob ein einfach oder mehrfach nitrirter Körper vorliege, führte ich eine Stickstoffbestimmung aus.

0,1435 gr. der aus Alkohol umkrystallisirten Substanz lieferten bei 738 mm. Barometerstand und 3° C. 12,8 ccm. Stickstoff, entsprechend 0,01533 gr. oder 10,68% Stickstoff;

Die auf ein Mononitroprodukt berechnete Menge beträgt 10,44% N.

Es lag also ohne Zweifel ein einfach nitrirter Körper vor.

Sein Schmelzpunkt liegt nach dem Umkrystallisiren bei 258° C. (uncorr.)

Das Phtalnitranil ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus dieser Lösung in gelblich weissen Nadeln.

Um nun aus dem Phtalnitranil die entsprechende Phtalnitranilsäure darzustellen, erwärmte ich 1 Mol. desselben mit 1 Mol. Natriumhydroxyd in verdünntem Alkohol. Nach einiger Zeit trat völlige Lösung ein.

Nach dem Erkalten wurde filtrirt und zum Abdunsten des Alkohols bei Seite gestellt.

Aus der wässrigen Lösung scheidet verdünnte Salzsäure die Nitrosäure in Gestalt eines feinpulverigen hellgelben Niederschlages aus.

Aus Alkohol umkrystallisirt zeigt die Säure keinen constanten Schmelzpunkt und bei genauerer Beobachtung erkannte ich auch verschiedene Krystallformen.

Es war ein Gemenge von einerseits durchsichtigen bernsteingelben rhombischen Tafeln und andererseits gelblich weissen nadelförmigen Krystallen.

Ich suchte nun nach einem Mittel die Säuren zu trennen. Es zeigte sich, dass die bernsteingelben Krystalle mit heissem Chloroform leicht in Lösung gehen, während die anderen in demselben Lösungsmittel völlig unlöslich sind. Ich schüttelte daher das feinzerriebene

Säuregemisch so lange mit heissem Chloroform aus, als durch dasselbe noch etwas in Lösung gebracht wurde, und erzielte auf diese Weise eine scharfe Trennung.

Der in Chloroform gelöste Theil wurde nach dem Abdestilliren des Chloroforms durch Binden an Alkali, Wiederabscheiden aus der filtrirten Lösung mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Um zu constatiren, in welcher Stellung sich die Nitrogruppe befindet, erwärmte ich die Säure mit verdünnter Kalilauge und schüttelte nach dem Erkalten mit Aether aus. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb ein Rückstand, der aus Wasser umkrystallisirt gelbrothe Nadeln vom Schmelzpunkte 71,5° C. lieferte also aus o-Nitroanilin besteht.

Der in Chloroform lösliche Theil des Säurengemisches ist also

Phtal-o-nitroanilsäure.

Die Säure krystallisirt in schönen bernsteingelben rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkte 157° C. (uncorr.)

Verbrennung.

0,187 gr. der krystallisirten o-Säure lieferten bei der Verbrennung 0,4025 Kohlensäure, entsprechend 0,1097 gr. oder 58,66% Kohlenstoff,

und 0,0624 gr. Wasser, entsprechend 0,00693 gr. oder 3,70% Wasserstoff.

Stickstoffbestimmung.

0,159 gr. Substanz lieferten bei 740 Barometerstand und 6° C. 14 ccm. Stickstoff, entsprechend 0,0162 gr. oder 10,1% Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,74%	C = 58,66%
H = 3,49%	H = 3,70%
N = 9,80%	N = 10,10%

Phtal-p-nitranilsäure.

Der in Chloroform nicht lösliche Theil des Säuregemisches wurde ebenfalls durch Binden an Alkali in der Kälte, Abscheiden aus der filtrirten Lösung mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die Säure krystallisirt in gelblich weissen derben Nadeln vom Schmelzpunkt 203° C. (uncorr.) und liefert bei der Behandlung mit verdünnter Kalilauge in der Wärme ein Nitroanilin vom Schmelzpunkte 147° C., also p-Nitranilin, und ist daher Phtal-p-nitranilsäure.

Verbrennung.

0,192 gr. der krystallisirten Säure ergaben bei der Verbrennung 0,4122 gr. Kohlensäure, entsprechend 0,1124 gr. oder 58,5% Kohlenstoff;

und 0,0617 gr. Wasser, entsprechend 0,00685 gr. oder 2,56% Wasserstoff.

Stickstoffbestimmung.

0,2095 gr. Säure lieferten bei 738 Barometerstand und 12° C. 18,2 ccm. Stickstoff, entsprechend 0,02098 gr. oder 10,01% Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
C = 58,74%	58,54%
H = 3,49%	3,56%
N = 9,80%	10,01%

Beide Nitrosäuren zeigen sich wenig beständig: Schon beim gelinden Erwärmen ihrer Salzlösungen ist Abscheidung von o- resp. p-Nitranilin zu beobachten. Die grössere Beständigkeit zeigt die p-Verbindung.

Salze der Phtal-o-nitranilsäure.

Das **Natronsalz** krystallisirt in gelben sternförmig zusammengelagerten Nadeln von derber Structur.

Dasselbe wird dargestellt, indem man die berechnete Menge Säure und doppeltkohlensaures Natron in Wasser zusammen bringt und die filtrirte Lösung abdunsten lässt. Die Krystalle sind in Wasser verhältnissmässig schwer löslich.

Eine Bestimmung des Krystallwassergehaltes ist direct nicht ausführbar, weil beim Erwärmen des Salzes Abspaltung von o-Nitranilin stattfindet.

Die Lösung des Natronsalzes gibt mit Chlorcalciumlösung einen gelben Niederschlag von **phtal-o-nitranilsaurem Calcium**. Dasselbe krystallisirt aus Wasser in goldgelben flachen Schüppchen.

Salze der Phtal-p-nitranilsäure.

Das **Natronsalz** krystallisirt in gelblich weissen zarten Nadeln. Es ist in Wasser zerfliesslich und erst die ganz concentrirte Salzlauge erstarrt zu einem Krystallbrei. Durch Trocknen auf Thontellern und nochmaliges Umkrystallisiren erhält man das Salz rein. Die sonstige Darstellung ist dieselbe wie bei der o-Verbindung.

Das **Kalksalz** krystallisirt in feinen silbergrauen Schüppchen und wird wie das Kalksalz der o-Verbindung gewonnen.

Um eine Phtaldinitranilsäure darzustellen, trug ich Phtalanil in Salpeterschwefelsäure ein.

Es trat eine zweifache Nitrirung, aber zugleich damit eine Spaltung in Dinitranilin und Phtalsäure ein.

Das so gewonnene Dinitranilin zeigt den Schmelzpunkt 181° C., krystallisirt in gelben blauschillernden Blättchen und ist also das o.p-Dinitranilin.

Das Nitranilin hat also seine basischen Eigenschaften durch die zweite Nitro-Gruppe völlig eingebüsst und die Fähigkeit verloren, mit Säuren Anilsäuren zu bilden.

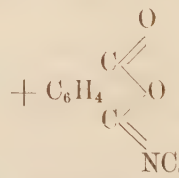
Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf substituirte Amide der Phtalsäure.

1) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phtalanilsaures Natron und Phtalanil.

Bringt man phtalanilsaures Natron mit Phosphorsuperchlorid zusammen, so findet eine lebhafte Reaction unter starker Erwärmung statt.

Es bildet sich bei Einwirkung von 1 Mol. Pentachlorid einfach Phtalanil, Oxychlorid, Chlornatrium und Salzsäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}COONa\\CONHC_6H_5\end{matrix} + PCl_5 = POCl_3 + NaCl + HCl$$



Lässt man auf Phtalanil Phosphorsuperchlorid weiter einwirken, so entsteht bei mehrtägigem Erhitzen im Wasserbade keine Reaktion, erst beim Erhitzen auf 120° C. erfolgt Verflüssigung unter baldiger Blaufärbung.

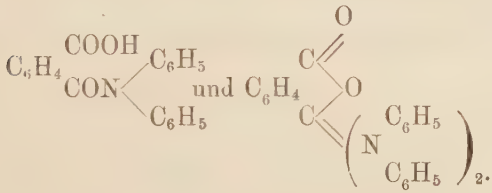
Erhitzt man längere Zeit auf diese Temperatur, so geht theilweise Verharzung unter Braunfärbung vor sich.

Beim Erkalten der noch blauen Flüssigkeit scheiden sich massenhaft Krystalle von unverändertem Phtalanil aus.

Die mit Chloroform aufgenommene blaue Flüssigkeit wird sofort braun, wenn man sie mit Wasser ausschüttelt, und bleibt als klebrige Masse nach dem Abdunsten des Chloroforms zurück. Aus derselben waren auf keine Weise Krystalle zu erzielen.

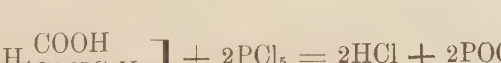
Jedenfalls hat der Ersatz eines Sauerstoffatoms durch 2 Atome Chlor nicht stattgefunden, wenigstens nicht ohne gleichzeitige Zerstörung der Substanz.

2) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phtaldiphenylaminsäure und Phtalyldidiphenylamin.

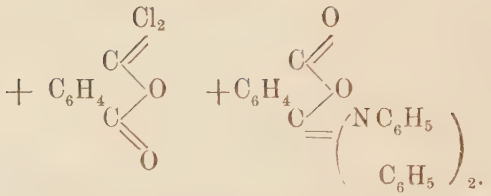


Ich habe Säure und Diamid nach der von Piutti[1]) angegebenen Vorschrift dargestellt.

Erwärmt man Diphenylphtalaminsäure und Phosphorsuperchlorid im Wasserbade, so tritt eine gleichmässige Reaktion ein, die etwa nach einer Stunde beendigt ist. Es bildet sich Phtalylchlorid und Phtalyldidiphenylamin, ganz analog der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf phtalanilsaures Natron:



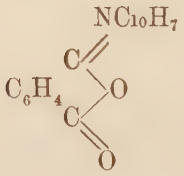
[1]) Berl. Ber. XVII., Ref. p. 136. — Vergl. Berl. Ber. XV. p. 830.



Lässt man auf dieses Phtalyldidiphenylamin weiter Pentachlorid einwirken, so tritt nur eine Chlorirung ein, wenn man über 150° C. erhitzt, ohne dass jedoch eine Substitution von Sauerstoff durch Chlor erfolgt.

---

3) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Naphtylphtalimid:



Claus und Richter,[1]) welche im Jahre 1883 die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyldi-β-Naphtylamin und Benzoylphenyl-β-Naphtylamin studirten, kamen zu dem überraschenden Resultat, dass schon bei der Siedetemperatur des Chloroforms eine Chlorirung im Naphtylrest erfolgt: eine Reaktion, die man erst bei Temperaturen über 150° C. erwarten sollte, weil dort

[1]) Berliner Ber. XVII, pag. 1590.

erst Spaltung des Pentachlorid's in Trichlorid und Chlor eintritt.

Ich erwartete daher bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf α-Naphtylphtalimid eine ähnliche Reaktion.

Da vorauszusehen war, dass durch die Einwirkung von Pentachlorid auf α-Naphtylphtalaminsäure wiederum das entsprechende Imid entstehen würde, so bin ich gleich vom α-Naphtylphtalimid ausgegangen.

Zur Darstellung desselben erhitzte ich gleiche Moleküle Phtalsäureanhydrid und α-Naphtylamin, solange noch Wasserabspaltung standfand. Die erkaltete Masse habe ich zerrieben, mit wenig Alkohol ausgekocht und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle sind gelblich weiss und zeigen den von Piutti[1]) angegebenen Schmelzpunkt 183° C. (uncorr.)

Ich erhitzte am Rückflusskühler 1 Mol. α-Naphthylphtalimid mit 2 Mol. Phosphorsuperchlorid in Chloroformlösung auf dem Wasserbade, schüttelte nach achtstündigem Kochen mit Wasser aus und destillirte das Chloroform ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte es sich, dass kein Chlor in die Substanz eingetreten war.

Um nun zu sehen, ob die Chlorirung überhaupt unterhalb 150° C. eintritt, erhitzte ich ein zweites Quantum α-Naphtylphtalimid, mit Phosphorsuperchlorid in grossem Ueberschuss gemengt, acht Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre auf 140° C.

Beim Oeffnen der Röhre war wenig Druck zu bemerken.

---

[1]) Gazz. chim. XV, p. 479 und Berl. Ber. XIX, Ref. p. 250.

Ich nahm wieder mit Chloroform auf, schüttelte mit Wasser aus und krystallisirte nach dem Abdunsten des Chloroforms mehrmals aus Alkohol um.

Auch in diesem Falle war keine Chlorirung des α-Naphtylphtalimid's erfolgt.

Durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die sauren Amidoabkömmlinge der Phtalsäure wird also unter Anhydrisirung das entsprechende Imid erzeugt.

Aus den Imiden wird durch Phosphorsuperchlorid kein Sauerstoffatom herausgenommen.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen sind im Freiburger Universitätslaboratorium unter Leitung und auf Veranlassung des Herrn Professor Claus ausgeführt worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, für die mir jederzeit freundlichst gewährte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1887.

August Stood.